



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.I.1962 (P 104 389)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 26.IV.1966

Kl. 12 o, 13

MKP C 07 c 59/14



Współtwórcy wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek, prof. dr inż. Czesława Troszkiewicz

Właściciel patentu: Politechnika Śląska, Gliwice (Polska)

Sposób wydzielania winianu wapniowego z produktu utleniania węglowodanów

1 Podczas utleniania węglowodanów kwasem azotowym powstaje cały szereg kwasów organicznych a wśród nich kwasy winowe. Z polskich opisów patentowych nr 43618 i nr 50060 znane są sposoby wyodrębnienia kwasów winowych z tej mieszaniny drogą strącenia winianu wapniowego za pomocą zawiesiny wodnej wodorotlenku wapniowego przy pH roztworu około 2,5.

Podana wartość pH musi być zachowana z dużą dokładnością, gdyż drobne odchylenia w dół powodują niezupełne wytrącenie się winianu wapniowego a więc straty, a przekroczenie tej wartości powoduje wytrącenie się soli wapniowych innych kwasów zawartych w mieszaninie, co uniemożliwia otrzymanie czystego kwasu winowego. W trakcie produkcji winianu wapniowego okazało się, że dozując techniczną, niejednorodną zawiesinę wapna hydratyzowanego do roztworu pooksydacyjnego jest często dość trudno nastawić dokładnie pożądane niskie pH. Poza tym sączenie bardzo kwaśnych roztworów nastęca dość duże trudności technologiczne związane z tworzywem aparatury, jak też z właściwościami płótna filtracyjnego.

Według wynalazku można ominąć wyżej wymienione trudności technologiczne. Stwierdzono bowiem, że stosując w charakterze czynnika strącającego zamiast zawiesiny wodorotlenku wapniowego — kombinację dwóch reagentów, a mianowicie wodorotlenek sodowy lub wodę amoniakalną

2 i chlorek lub azotan wapniowy, nie jednocześnie lecz w podanej kolejności, można strącić czystą frakcję winianu wapniowego w środowisku zaledwie słabo kwaśnym, a mianowicie przy pH około 5,0, nastawionym z dokładnością około 0,5. Strącona frakcja winianu wapniowego składa się głównie z d-winianu, d,l-winianu i mezo winianu wapniowego.

Sposób według wynalazku dotyczy wydzielania kwasu winowego w postaci soli wapniowej z roztworów powstałych przez utlenienie takich węglowodanów jak glukoza, fruktoza, sacharoza, maltoza, celobioza, laktoza, melasa, dekstryna, skrobia, hydrolizaty skrobi, hydrolizaty celulozy, drewna, bawełny i innych materiałów celulozowych. W zależności od warunków, w jakich prowadzono utlenienie, skład roztworu może być bardzo różny. Jeżeli np. zawiera on dużo kwasu szczawowego to należy najpierw wykrystalizować kwas w możliwie znacznej ilości przez oziębienie roztworu i odsączenie kryształów. Do klarownego przesącza należy następnie dodać ług sodowy lub wodę amoniakalną w takiej ilości aby wartość pH roztworu wynosiła 4,5—5,5.

Podczas tej czynności temperatura roztworu podnosi się, a jednocześnie wytrąca się osad soli sodowych lub amonowych kwasów organicznych innych niż kwasy winowe. Przez ochłodzenie roztworu powoduje się dalszą krystalizację wyżej

wymienionych soli, które odsąca się, a do klarownego przesączu dodaje się roztwór chlorku lub azotanu wapniowego, powodując wytrącenie się osadu winianu wapniowego. Osad ten odsąca się i przemywa wodą, po czym stanowi on gotowy produkt, który może służyć na przykład do otrzymywania wolnych krystalicznych kwasów d-winowego, d,l-winowego (gronowego) i mezo winowego, albo też przez konwersję może służyć do otrzymywania innych, bezpośrednio użytecznych soli kwasów winowych.

Przykład. W 15-litrowym naczyniu z blachy kwasoodpornej wyposażonym w mieszadło umieszczono 7,5 litra odpadowego roztworu stanowiącego produkt utlenienia sacharozy kwasem azotowym, wstępnie oczyszczonego od większości kwasu szczawiowego, po czym uruchomiono mieszadło i dodano 50-procentowego ługu sodowego w ilości 2400 ml, przy czym temperatura podniosła się samorzutnie do około 80°C, a wartość pH roztworu wyniosła 5,2. Z roztworu wytrącił się biały osad. Zawiesinę mieszano dalej w ciągu jednej godziny i ochłodzono do temperatury pokojowej, po czym odsączono wytrącony osad w ilości około 250 g, który odrzucono.

Przesącz umieszczono w tym samym naczyniu co poprzednio i ogrzano do temperatury około 70°C, po czym dodano doń 10-procentowego roztworu chlorku wapniowego w ilości około 1800 ml, to jest do całkowitego strącenia osadu. Po dwugodzinnym mieszaniu w temperaturze 70°—80°C i następnym ochłodzeniu do temperatury 50°C osad odsączono i przemyto wodą do zaniku reakcji na jony NO₃. Osad ten w ilości około 300 g w przeliczeniu na suchy produkt zawierał przeszło 90% winianów wapniowych. Rozłożono go na kwasy winowe i oczyszczono według opisu patentowego nr 50060.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania winianu wapniowego z produktu utleniania węglowodanów **znamienny tym**, że produkt ten zadaje się ługiem sodowym lub wodą amoniakalną do wartości pH roztworu 4,5—5,5 i sączy, a do przesączu dodaje wodnego roztworu chlorku lub azotanu wapniowego i odziera wytrącający się winian wapniowy.